Ueber
einige Sulfantimoniate.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

ZU ROSTOCK

VORGELEGT VON

Max Seesemann

Assistent am anorganischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin.

BERLIN
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (DR. E. EBERING)
Linkstrasse 16.

[1896]

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Ueber einige Sulfantimoniate.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0062

Im Jahre 1820 veröffentlichte Schlippe[1] eine Arbeit unter Zugrundelegung der Entdeckung, dass sich in der flüssigen „Spiessglanzseife" gelbliche tafelförmige Krystalle fanden. Er beschreibt mehrere Reaktionen, unter denen er als die wichtigste diejenige erkannte, dass eine wässerige Lösung der neuentdeckten Krystalle mit Säuren versetzt einen orangeroten Niederschlag gab, der auf Grund der Analyse als der noch jetzt offizinell vielfach Verwendung findende Goldschwefel sich herausstellte.

Zum Schluss macht Schlippe in der oben erwähnten Arbeit Angaben über Bereitung des Salzes. 4 Unzen Schwefelspiessglanz, 2 Unzen Kohle, 8 Unzen Natriumsulfat und 1 Unze Schwefel, geben 9 Unzen des Salzes und dieses $4^1/_2$ Unzen Goldschwefel.

Die Erkenntnis der Zusammensetzung des neuen Salzes nahm längere Zeit in Anspruch. Duflos[2] nahm die Formel $Na_4Sb_2S_7 + 16H_2O$ und Liebig[3] $NaSbS_3 + 6H_2O$ an; auch eine spätere Analyse Schlippes[4] trifft die Wahrheit noch nicht genau.

---

1. Schweiggers Journal für Chemie und Physik Bd. 3. S. 320.
2. Hdb. der chem.-pharm. Praxis 421.
3. Handwörterbuch d. Chemie 833.
4. Pharm. Centralblatt 1838. 19.

Erst Rammelsberg[1] stellte im Jahre 1840 endgiltig die Zusammensetzung des Schlippeschen Salzes fest, indem er ihm die Formel $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ gab, und untersuchte einen Teil der dem Schlippeschen Salz analog zusammengesetzten Verbindungen: das Kalium- und Bariumsalz. Er fand auch, dass Lösungen von Metallsalzen mit Schlippeschem Salz versetzt in Wasser unlösliche Niederschläge bilden und zwar je nach dem Ueberschuss von Schlippeschem Salz oder Metallsalzen zwei verschiedene Reihen von im ersten Fall nach der Formel $R_3Sb_2S_8$ zusammengesetzten, im zweiten Fall sauerstoffhaltigen Verbindungen. Rammelsberg untersuchte von ersteren Verbindungen nur das Silber-, Blei- und Kupfersalz und wandte seine Aufmerksamkeit hauptsächlich den sauerstoffhaltigen bei einem Ueberschuss von Metallsalz entstehenden Körpern zu.

Die Aufgabe der vorstehenden Arbeit besteht in der Untersuchung der durch überschüssig angewandtes Schlippesches Salz in den Lösungen von Metallsalzen entstehenden, in Wasser unlöslichen Verbindungen, und zwar kommen in Betracht die Verbindungen des Quecksilbers, Zinks, Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts, Kadmiums, Zinns, Urans, Molybdäns und Chroms.

Das Ausgangsmaterial, Natriumsulfantimoniat, wurde in der Weise gewonnen, das 5 Gewt. fein gepulvertes Grauspiessglanzerz, 10 Gewt. krystallisierte Soda, 40 Gewt. Wasser, 1 Gewt. Schwefel und 4 Gewt. Kalk längere Zeit

1. Pogg. Ann. 52. 193.

gekocht, die Masse filtriert und das Filtrat eingedampft wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisieren war das zuletzt mit Alkohol gefüllte Präparat fast vollständig farblos.

Die Herstellung der Niederschläge geschah so, dass zur Erzielung eines stetigen Ueberschusses an Natriumsulfantimoniat die Lösung des betreffenden Metallsalzes in die Lösung von Natriumsulfantimoniat eingetragen wurde.

Ueberhaupt kam bei fast allen Präparaten ein Ueberschuss an Natriumsulfantimoniat von 5% des berechneten Gewichtes zur Anwendung.

Die auf die angegebene Art hergestellten Präparate sind ausnahmslos amorph und boten in ihrer Isolierung manche Schwierigkeit, da sie die Filterporen teils verstopften, teils durch Filtrierpapier nur in kleinen Mengen zurückgehalten wurden. Im ersten Falle beförderte die lange Berührung mit der atmosphärischen Luft die an sich schon grosse Zersetzlichkeit der Körper und im letzteren Falle veranlasste die geringe Ausbeute dazu Abhilfe zu schaffen. Beide Mängel wurden durch Anwendung des Pukallschen Thonfilters einigermassen gehoben.

Die zunächst herantretende Frage war die der Trennung des Antimons von den übrigen Metallen und dann die quantitative Bestimmung des Antimons. Bei der Trennung kamen im wesentlichen zwei Methoden zur Anwendung: die des Schmelzens mit Soda und Schwefel nach der Gleichung:

$$2R_3Sb_2S_3 + 6Na_2Co_3 + 9S = 6RS + 3SO_2 + 6CO_2 + 4Na_3SbS_4.$$

Nach Auslaugen der Schmelze mit kaltem Wasser wurde filtriert. Auf dem Filter blieb das Schwefelmetall und in dem Filtrat befand sich das Antimon als Na_3SbS_4 in Lösung, woraus es mit verdünnter Schwefelsäure als Sb_2S_5 gefüllt wurde. Diese Trennungsmethode kann bei dem Kadmium und teilweise auch beim Kobaltsalz zur Anwendung. Die andere Methode[1] besteht darin, dass die Metallverbindung in Salzsäure oder Königswasser gelöst, hierauf verdünnt, wenn nötig vorher mit Weinsäure versetzt, um die Ausscheidung von Antimonsäure zu verhindern, und mit Schwefelwasserstoff Schwefelantimon gefällt wird. Auf diese Weise wurde die Trennung des Antimons von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink und Uran bewerkstelligt. Die Trennung des Antimons von Quecksilber und Zinn kommt weiter unten zur Besprechung.

Was die Bestimmung des Antimons betrifft, so wurden drei Methoden in nähere Berücksichtigung gezogen. Classen[2] macht eine Angabe, nach welcher das Antimon aus dem bei der Behandlung von Sb_2S_5 mit Salzsäure sich entwickelnden Schwefelwasserstoff bestimmt wird. Der Niederschlag von Schwefelantimon wird samt dem Filter in einen Kolben gebracht, der mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen wird. Die eine Bohrung dient der Aufnahme eines Scheidetrichters, der mit Salzsänre beschickt wird, die andere dem Kühler. Die Vorlage enthält ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd. Man lässt die Salzsäure aus dem Scheidetrichter in den Kolben

1. Rose Analyt. Chemie 6. Aufl. Bd. II 307.
2. Quant. Analyse, 4. Aufl. 66.

fliessen und erwärmt. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird in der Vorlage zu Schwefelsäure oxydiert und als $BaSO_4$ gewogen.

$$Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S + 2S$$
$$H_2S + 2O_2 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4.$$

Es entsprechen mithin 1 $BaSO_4$ $^2/_3$ Sb.

Die Methode lieferte indes keine genügenden Resultate. Selbst bei Anwendung komplizierterer Vorlagen, wie des Lungeschen Zehnkugelrohrs, liess sich mitunter unoxydiert entweichender Schwefelwasserstoff nachweisen, was in den Resultaten einen Unterschied von 3% und mehr zur Folge hatte. Die Schwierigkeit, eine regelmässige langsame Gasentwickelung zu bewirken, ist wohl der Grund für die unvollständige Oxydation des Schwefelwasserstoffs.

Gute Resultate gab die elektrolytische Bestimmung des Antimons nach Vortmann.[1]

Der weitaus grösste Teil der Antimonbestimmungen wurden indes in der von Pillitz[2] angegebenen Weise durch Titration mit Jodlösung ausgeführt. Der Niederschlag von Schwefelantimon wird samt Filter in einem kleinen Erlenmeyerschen Kolben mit starker Salzsäure übergossen. Durch den durchbohrten Stopfen leitet eine Röhre in eine gekühlte Vorlage, die mit Weinsäure in verdünnter Salzsäure gelöst beschickt ist. Man erwärmt nun, zuerst mit ganz kleiner Flamme und nachher stärker bis zur vollständigen Entfernung des Schwefelwasserstoffs.

---

1. Ber. 24. 2749.
2. Ztschr. f. analyt. Ch. 21. 31.

Die Manipulation ist in 20—25 Min. beendet. Hierauf wird nach Abspülen der Röhre der Inhalt der Vorlage mit Wasser verdünnt und bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht. Nach Vereinigung des Inhalts beider Kolben filtriert man, bringt auf ein bestimmtes Volumen und titriert in aliquoten Teilen mit Jodlösung nach Hinzufügung von Natriumbikarbonat im Ueberschuss. Um Verspritzen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Neutralisation nicht direkt mit Natriumbikarbonat vorzunehmen, sondern die Säure zum hauptsächlichsten Teil mit Kalilauge abzustumpfen.

Da, wie bereits erwähnt, die metallischen Sulfantimoniate alle nicht krystallisieren, bereitet ihre Formulierung Schwierigkeiten, zumal sie nur in wenigen Fällen ganz wasserfrei erhalten werden konnten. Scharfes Trocknen über Schwefelsäure reichte nicht aus und im Luftbade begann Zersetzung schon bei 110^0 — es entwickelte sich schweflige Säure. Dieses zur Erklärung für die nicht immer befriedigende Uebereinstimmung der analytischen Resultate mit der aufgestellten Formel.

Cadmiumsulfantimoniat.

In die Auflösung von 10g Natriumsulfantimoniat (2 Mol.) wurden 7.7g Cadmiumsulfat (3 Mol.) eingetragen — nach der Gleichung:

$$3CdSO_4 + 2Na_3SbS_4 = Cd_3Sb_2S_8 + Na_2SO_4.$$

Der entstandene voluminöse orangefarbene Niederschlag wurde abgesaugt und lufttrocken analysiert.

Die Trennung wurde durch Schmelzen mit Soda und Schwefel bewirkt und das Antimon nach Pillitz bestimmt.

Das auf dem Filter zurückgebliebene Schwefelkadmium wurde in Salpetersäure gelöst mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft und aus einer Lösung von Cyankalium elektrolysiert.

Es wurden gefunden:

I.	34.97 % Cd.	25.12 % Sb.
II.	34.60 - -	— - -
III.	34.45 - -	24.94 - -
IV.	34.09 - -	24.82 - -

Es entsprechen diese Resultate mithin der Formel $Cd_3Sb_2S_8 + 7H_2O$

Cd_3	= 335.1	34.97 %
Sb_2	= 240.58	25.12 -
S_8	= 255.84	— -
$7H_2O$	= 126	10.45 -
	957.52	

0.9620g $Cd_3Sb_2S_8$ bei 125° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ergaben einen Gewichtsverlust von 0.1470g, mithin 17.06 %. Da der obigen Formel aber 10.45 % H_2O entsprechen, ist bei dem Trocknen also schon Zersetzung eingetreten.

Ein anderes vor dem erstangeführten dargestelles Präparat kam der Formel $Cd_3Sb_2S_8$ nahe. Es war hierbei ein Ueberschuss an Natriumsulfantimoniat von nur 2 % zur Herstelluug benutzt worden.

	Gefunden:		Berechnet:	
I.	— % Cd.	29.58 % Sb.	Cd_3 = 335.1	40.29 %
II.	39.90 - -	30.14 - -	Sb_2 = 240.58	28.92 -
III.	39.15 - -	29.77 - -	S_8 = 255.84	— -
			831.52	

Ein drittes Präparat, das mit einem grösseren Ueberschuss an Natriumsulfantimoniat (4 Mol. auf 5. Mol. Kadmiumsulfat) hergestellt wurde, ergab in der Analyse:

I.	34.48 %	Cd.	28.03 % Sb.
II.	34.74 -	-	28.05 - -
III.	34.95 -	-	28.27 - -
IV.	34.68 -	-	28.00 - -

woraus hervorgeht, dass es sich hier um ein wasserhaltiges Gemenge von $Cd_3Sb_2S_8$ und Sb_2S_5 handelt. Das Atomverhältnis ist $Sb:Cd = 9:12$. Wenn man das Gemenge als aus $4Cd_3Sb_2S_8$, Sb_2S_5 und $10H_2O$ bestehend annimmt, so ergiebt die Rechnung 34.41 % Cd und 31.4 % Sb.

Quecksilbersulfantimoniat.

8.1 g Quecksilberchlorid wurden in eine 10 g Natriumsulfantimoniat enthaltende Lösung eingetragen und der entstehende dunkelbraune Niederschlag vermittelst der Pukallschen Thonzelle abgesaugt. In dem Filtrat war weder Quecksilber noch Antimon nachweisbar. Der ausgewaschene Niederschlag wurde 18 Stunden auf unglasiertem Porzellan und 2 mal 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

Der Gang der Analyse ist folgender:

Ca. 0.5 g Substanz wurden unter Hinzufügen von etwas Chlorkalium in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure verdampft und aus ammoniakalisch gemachter Lösung das Quecksilber mit Schwefelammonium ausgefüllt. Das Schwefelquecksilber wurde abfiltriert, in Schwefel-

natrium unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung das Quecksilber elektrolytisch niedergeschlagen.

In dem Filtrat wurde mit Schwefelsäure das Antimon gefällt und jodometrisch bestimmt.

Gefunden:

I.	52.34 % Hg.	22.26 % Sb.
II.	54.09 - -	22.35 - -
III.	— - -	21.85 - -
IV.	53.11 - -	22.46 - -

Es entsprechen mithin diese Resultate der Formel $Hg_3Sb_2S_8$.

$Hg_3 = 599.4$	54.63 %
$Sb_2 = 240.58$	21.90 -
$S_8 = 255.84$	— -
1095.82	

Das Quecksilbersalz ist eines der beständigsten Sulfantimoniate. Es ändert auch nach längerem Aufbewahren nicht seine Farbe und zeigt unter dem Mikroskop keine Schwefelabscheidung.

Mangansulfantimoniat.

Unter denselben molekularen Verhältnissen wie bei dem vorherbeschriebenen Salz wurde eine Lösung von Mangansulfat in Schlippesches Salz eingetragen. Es erfolgte Gelbfärbung und erst beim Kochen Ausscheidung eines braunroten Niederschlages, der sich in der Luft rasch mit einer Schwefelschicht überzog. Es wurde filtriert und im Filtrat deutlich Mangan und Antimon nachgewiesen. Die Farbe des getrockneten Präparates war graubraun und der

anfänglich rötliche Farbenton wurde durch Befeuchten mit Wasser nicht wieder erhalten.

Beim Auflösen der Verbindung in Königswasser zeigte sich ein weisser Rückstand, der filtriert, geglüht und mit Salzsäure aufgenommen, sich als Antimonhaltig erwies. Um die Verbindung zum Zweck der Analyse vollständig in Lösung zu erhalten, wurde ausser Königswasser etwas Jodkalium zur Reduktion der Antimonsäure und Weinsäure hinzugefügt. Die Trennung des Antimons vom Mangan wurde teils durch Schmelzen mit Soda und Schwefel bewirkt, teils durch Ausfällen des Antimons aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das Mangan wurde als Schwefelmangan bestimmt.

Gefunden:

I.	—	% Mn 28.63	% Sb.
II.	—	- - 28.18	- -
III.	17.07	- - 28.31	- -
IV.	—	- - 28.04	- -

Die Resultate kommen der Formel $Mn_3Sb_2S_8 + 11H_2O$ am nächsten.

Berechnet:

Mn_3	= 164.4	18.2	%
Sb_2	= 240.6	28.0	-
S_8	= 255.8	—	-
$11H_2O$	= 198	—	-
	858.8		

Eisensulfantimoniat.

In eine Lösung von 10g Schlippeschen Salzes wurden 8.3g Eisenvitriol eingetragen und der entstandene

schwarze Niederschlag abgesaugt. Im Filtrat war Eisen, aber nicht Antimon nachzuweisen. Der Niederschlag auf unglasiertem Porzellan und dann über Schwefelsäure getrocknet zeigte zum Schluss eine dunkelbraune Farbe. Die Trennung wurde in der Weise vorgenommen, dass Schwefelantimon aus saurer Lösung abgeschieden und im Filtrat das Eisen als Fe_2O_3 bestimmt wurde. Auf Zusatz von Säuren schied sich wie bei dem Mangansalz wieder der weisse antimonhaltige Körper aus, was durch obenangegebenes Mittel verhindert wurde.

Die Analyse ergab:

I. 19.44 % Fe 29.76 % Sb
II. 19.35 - - 29.91 - -

und die Formel $Fe_3Sb_2S_8 + 9H_2O$

$Fe_3 = 167.4$ 20.3 %
$Sb_2 = 240.6$ 29.1 -
$S_8 = 255.8$ — -
$9H_2O = 162$ — -
825.8

Ein vorher unter denselben molokularen Verhältnissen aber statt mit Eisenvitriol mit Mohrschem Salz hergestelltes Präparat zeigte neben sonst gleichem Aussehen und gleichen Reaktionen die Zusammensetzung:

I. 16.58 % Fe 31.06 % Sb
II. 16.95 - - 31.28 - -
III. — - - 30.38 - -

Es handelt sich also auch hier um ein Gemenge des normalen Salzes, mit Schwefelantimon und wohl auch etwas Eisen-

hydroxyd. Da sich das Atomverhältnis aus obigen Zahlen annähernd Sb:Fe = 10:14 ergiebt, dürfte das Gemenge auf $4Fe_3Sb_2S_8 - Sb_2S_5$ und $Fe_2(OH)_6$ neben Wasser enthalten.

Kobaltsulfantimoniat.

Zur Herstellung wurden 10g Natriumsulfantimoniat und 8,7g Kobaltnitrat angewandt. Die Fällung ist schwarz, das Filtrat war von unzersetztem Kobaltnitrat deutlich rosa gefärbt, enthielt aber kein Antimon. Die Trennung der Metalle geschah zumeist durch Auflösen in Königswasser. Das Kobalt wurde aus stark ammoniakalischer Lösung elektrolytisch bestimmt.

Die Analyse ergab:

I. 14.86 % Co. 21.62 % Sb.
II. 14.52 - - 21.22 - -

Die Formel $Co_8Sb_2S_8 + 26H_2O$ zeigt berechnet die Zusammensetzung:

Co_3	= 175.8	15.42 %
Sb_2	= 240.58	21.15 -
S_8	= 255.84	— -
$26H_2O$	= 468	— -
	1140.22	

Doch handelt es sich hier augenscheinlich um ein nicht nur Wasser, sondern auch noch freien Schwefel enthaltendes Präparat, denn ein Teil desselben bei 130° im Luftbade getrocknet zeigte deutlichen Geruch nach schwefliger Säure und die Zusammensetzung:

I. 18.26 % Co. 27.51 % Sb.
II. 18.12 - - 28.11 - -

Da man bei einer Temperatur von 130° in den meisten Fällen auf eine vollständige Entfernung des Wassers rechnen darf, die Zusammensetzung des normalen Salzes $Co_3Sb_2S_8$ aber berechnet 26.15% Co und 35.79% Sb ist, so enthält dieses Präparat viel freien Schwefel. Diesen durch Schwefelkohlenstoff oder durch Schwefelammonium zu entfernen ging nicht an, weil hierbei auch ein Teil des chemisch gebundenen Schwefels mit in Lösung geht. Mithin schien die Möglichkeit der Darstellung eines chemisch reinen Sulfantimoniats in diesem Falle ausgeschlossen. Ich machte indes noch einen Versuch der Reindarstellung. Da in dem Filtrat des ersten Präparates sich noch unzersetztes Kobaltnitrat fand und auf Zusatz von Schlippeschem Salz Sulfantimoniat ausfiel, kam in dem folgenden Versuch ein grösserer Ueberschuss an Schlippeschem Salz zur Anwendung und zwar 4 Mol. desselben auf 3 Mol. Kobaltnitrat. Der ebenfalls ganz schwarze Niederschlag wurde abgesaugt und zwar enthielt das Filtrat weder Kobalt noch Antimon.

Die Analyse ergab:

I. 11.23% Co 19.95% Sb
II. 10.78 - - 19.84 - -

Nach diesen Zahlen ist das Atomverhältnis Sb : Co = 8 : 9; also handelt es sich um ein Gemenge von $3Co_3Sb_2S_8$, Sb_2S_5, xH_2O und xS.

Was im Folgenden noch genauer gezeigt werden wird, ist schon hieraus ersichtlich, dass nämlich der Antimongehalt des Niederschlages mit der Menge des angewandten Schippeschen Salzes wächst — also durch den

entstehenden Niederschlag das überschüssige Schlippesche Salz zersetzt wird.

$$2Na_3SbS_4 = Sb_2S_5 + 3Na_2S$$

Bemerkenswert ist, dass das Präparat unter dem Mikroskop vollständig homogen erschien.

Dafür, dass es sich hier um eine in sehr hohem Grade zersetzliche Verbindung handelt, sei noch folgender Versuch angeführt. Nach 4 bis 5 wöchentlichem Aufbewahren des Präparates in mit eingeschliffenem Stopfen verschlossenem Glase, liess sich mit blossem Auge deutlich die Anwesenheit zahlreicher roter Krystalle erkennen, die aus Kobaltsulfat bestanden. 1.0773 g der Substanz wurden mit Wasser ausgelaugt, filtriert und im Filtrat das Kobalt elektrolytisch niedergeschlagen. Resultat: 0.0992 g Co = 24.27 % $CoSO_4$ entsprechend. Es hatten sich mithin 83.73 % des ursprünglichen Kobaltgehaltes zu Kobaltsulfat oxydiert. Da das Präparat aus Kobaltnitrat hergestellt wurde, ist auch der etwaige Einwand, dass von vornherein eine Verunreinigung durch Kobaltsulfat bestanden hat, ausgeschlossen.

Ganz zum Schluss wurde noch der Versuch der Reindarstellung eines Kobaltsalzes unter Ausschluss der kohlensäurehaltigen atmosphärischen Luft im kohlensäurefreien Leuchtgasstrom gemacht.

Wie bekannt wird ja das Schlippesche Salz schon durch die Kohlensäure der Luft angegriffen,

Ein starkwandiges cylindrisches Glasgefäss wurde mit viermal durchbohrtem Kork gasdicht verschlossen. Die Bohrungen dienten der Gaszu- und ableitung, dem Saug-

apparat und der Aufnahme eines Scheidetrichters, durch welchen der Zufluss des Waschwassers bewirkt wurde.

Zur Anwendung kamen 9.5g Natriumsulfantimoniat und 8.7g Kobaltnitrat.

Getrocknet wurde der Niederschlag ebenfalls in kohlensäurefreier Leuchtgasatmosphäre über Schwefelsäure.

Die Analyse ergab:

I. 22.29% Co 30.56% Sb

II. — 30.37 - -

und entspricht der Formel $Co_3Sb_2S_8 + 6^1/_2H_2O$

Co_3	= 175.8	22.27 %
Sb_2	= 240.58	30.49 -
S_8	= 255.84	—
$6^1/_2H_2O$	= 117.	—
	789.22	

Wie gesagt ist das obenangeführte Präparat ganz zum Schluss der Versuche dargestellt worden. Leider mangelte es an Zeit auch die anderen Salze in einem reduzierenden Gasstrom unter Ausschluss der Kohlensäure und des Sauerstoffs (Vgl. S. 21) der Luft herzustellen, was inbetreff der Reindarstellung durch die Resultate des letzten Versuches vielversprechend scheint.

Nickelsulfantimoniat.

20g Schlippesches Salz und 16.8g Nickelsulfat wurden zur Herstellung des Nickelsulfantimoniats verwendet. Die Untersuchung der von dem entstandenen schwarzen Niederschlag abgesaugten Flüssigkeit ergab unzersetztes Nickelsulfat. Der getrocknete Niederschlag wurde analysiert.

Die Trennung des Nickels vom Antimon durch Schmelzen mit Soda und Schwefel ergab wegen der Löslichkeit des Schwefelnickels in Schwefelnatrium wechselnde Resultate. Die Trennung wurde daher in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff bewirkt.

Resultate:

I.	18.29 % Ni	26.76 % Sb.
II.	18.22 - -	27.07 - -
III.	18.20 - -	26.83 - -
IV.	18.33 - -	27.01 - -

Die Formel $Ni_3 Sb_2 S_8 + 12 H_2O$ ergab durch Rechnung:

Ni_3	= 175.8	19.7 %
Sb_2	= 240.58	27.0 -
S_8	= 255.84	— -
$12 H_2O$	= 216	— -
	888.22	

Ein Teil dieses Präparates bei 150° getrocknet zeigte die Zusammensetzung:

I.	25.15 % Ni	37.28 % Sb.
II.	24.96 - -	36.31 - -

während die des normalen Salzes $Ni_3 Sb_2 S_8$ — 26.15 % Ni und 35.79 % Sb ist.

Es handelt sich also auch hier um Beimengung von Schwefel und Spuren von Schwefelantimon.

Ein anderes Präparat in denselben Konzentrationen hergestellt zeigte die Zusammensetzung:

I.	19.27 % Ni	28.88 % Sb.
II.	19.79 - -	—.— - -

III.	19.14 % Ni	29.08 % Sb.
IV.	19.45 - -	29.10 - -
V.	— - -	28.80 - -
VI.	— - -	28.84 - -

also einen etwas grösseren Gehalt an Schwefelantimon als das Erste.

Da in dem Filtrat der beiden ersten Präparate sich immer noch unzersetztes Nickelsulfat befand, kam in zwei weiteren Versuchen ein grösserer Ueberschuss an Schlippeschem Salz zur Anwendung: das erste Präparat wurde aus 20g Natriumsulfantimoniat (4 Mol.) und 8.4g Nickelsulfat (3 Mol.) hergestellt und in derselben Weise wie die beiden vorhergenannten behandelt. Der Niederschlag, anfangs ebenfalls schwarz, überzog sich bald mit einer grauen Schwefelschicht und die Zersetzung war in einigen Wochen soweit vorgeschritten, dass das Präparat unter dem Mikroskop als homogenes weisslichgraues Pulver erschien.

Die von dem Niederschlag abgesaugte Flüssigkeit enthielt nun kein Nickel mehr, jedoch Spuren von Antimon, welches sich indes nicht durch Ansäuern mit Salzsäure, sondern erst nach Zusatz von Schwefelwasserstoff zu erkennen gab. Die Vermutung, dass es sich hier um ein Oxydationsprodukt des Antimons handele, bestätigte sich, indem einige Kubikcentimeter der Flüssigkeit auf dem Uhrglase verdunstet die charakteristischen Krystalle von Na_3SbO_4 hinterliessen. Die Analyse ergab:

I.	11.46 % Ni	20.82 % Sb
II.	11.51 - -	20.88 - -

III. 11.53 % Ni 21.48 % Sb

IV. 11.70 - - 21.26 - -

Das Atomverhältnis ist annähernd Sb:Ni = 31:39. Das Gemenge besteht danach aus $13 Ni_3Sb_2S_8$ $4Sb_2S_5$, xS und xH_2O.

Ein letztes Präparat wurde aus 15g Natriumsulfantimoniat und 8.4g Nickelsulfat hergestellt.

Resultate:

I. 11.86 % Ni 20.09 % Sb

II. 11.65 - - 19.70 - -

III. 11.65 - - 19.47 - -

Atomverhältnis: Sb : Ni = 16:21.

Zusammensetzung: $7 Ni_3Sb_2S_8$ und Sb_2S_5. In der vom Niederschlage abgesaugten Flüssigkeit befanden sich ebenfalls geringe Mengen von Natriumantimoniat.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Antimongehalt der Niederschläge mit der Menge des angewandten Schlippeschen Salzes proportional wächst, woraus zu schliessen ist, dass das Schlippesche Salz in seiner wässerigen Auflösung schon durch mechanische Einflüsse — hier durch das Entstehen eines Niederschlages — zersetzt wird.

Und in der That tritt, wenn man in einem Reagensglase etwas von dem Salz auflöst und die Gefässwände mit einem Glasstab reibt, alsbald Trübung und Ausscheidung von Schwefel und Schwefelantimon ein.

Uransulfantimoniat.

In eine Auflösung von 10g Natriumsulfantimoniat wurden 15.1 g Uranylnitrat, $UrO_2N_2O_6 + 6H_2O$, eingetragen und der entstandene gelblich braune Niederschlag mittelst

Pukallscher Thonzelle abgesaugt. Im Filtrat war Uran nachzuweisen. Der getrocknete Niederschlag ist orangefarben.

Zur Analyse wurden etwa 0.5g der Substanz in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure verdampft, mit Wasser verdünnt, das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefüllt und dieses nach Pillitz bestimmt. Das mit Ammoniak neutralisierte Filtrat wurde zur Ausfällung des Urans mit Schwefelammonium versetzt, gekocht, das Uranylsulfid, UrO_2S, abfiltriert, der Niederschlag getrocknet, im Roseschen Tiegel verascht, bis zu konstantem Gewicht über dem Gebläse in starkem Wasserstoffstrom geglüht und als UrO_2 gewogen.[1]

Die Analyse ergab:

I.	—	% Ur	17.76	% Sb
II.	48.65	- -	17.83	- -
III.	48.26	- -	17.19	- -

Die Formel $(UrO_2)_8Sb_2S_8 + 6H_2O$ zeigt berechnet die Zusammensetzung:

Ur_8	= 719.4	50.66	%
O_6	= 96	—	-
Sb_2	= 240.58	16.95	-
S_8	= 255.84	—	-
$6H_2O$	= 108	—	-
	1419.82		

Die Schwierigkeit der Reindarstellung aller Sulfantimoniate giebt auch hier den Grund dafür ab, dass die

1. Clemens Zimmermann. Annalen f. Ch. Bd. 199 S. 14.

gefundenen und berechneten Zahlen verhältnismässig grosse Unterschiede aufweisen.

Zinnsulfantimoniat.

6.7g Zinnchlorür in Wasser gelöst unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure wurden mit etwas fein verteiltem Zinn zur Reduktion des etwa vorhandenen Zinnchlorides und zur Neutralisation eine halbe Stunde in einer Platinschale gekocht, filtriert und zu einer Lösung von 10g Schlippeschem Salz hinzugefügt. Die Zinnchlorürlösung reagierte schwach sauer und bewirkte im ersten Moment eine geringe Ausscheidung von Schwefelantimon, die aber beim Umrühren sofort verschwand und einer voluminösen dunkelbraunen Fällung Platz machte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und, nachdem im Filtrat die Abwesenheit von Zinn sowohl als Antimon konstatiert war, auf Porzellan und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Trennung des Antimons vom Zinn wurde in der Weise vorgenommen, dass etwa 1g Substanz 2—3 mal mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 zur vollständigen Oxydation zu Zinn- und Antimonsäure eingedampft, der Rückstand auf 320° erhitzt, in einen Silbertiegel gebracht und mit einem Ueberschuss von Aetznatron mehrere Stunden bei dunkler Rotglut geschmolzen wurde.

Nach Auslaugen der Schmelze mit Wasser wurde auf 400 ccm verdünnt, 200 ccm Alkohol vom spez. Gewicht 0.833 hinzugesetzt, gut umgerührt und das Natriumantimoniat absitzen lassen. Beim Filtrieren kam als Waschflüssigkeit verdünnter Alkohol zur Anwendung und zwar anfangs 1 Vol. Wasser auf 1 Vol. Alkohol vom spez.

Gewicht 0.833 und nachher 1 Vol. Wasser auf 3 Vol. Alkohol von demselben spez. Gewicht.

Das Filtrat wurde hierauf zur Entfernung des Alkohols erwärmt, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt, nach Filtrieren des Schwefelzinn an der Luft geglüht und als SnO_2 gewogen. Zur Bestimmung des Antimons wurde das Natriumantimoniat in Salzsäure unter Zusatz von etwas Weinsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und weiterhin wie gewöhnlich behandelt.

Angewandt: 1.1188g, gefunden: 0.5423g SnO_2 und für die Antimonbestimmung verbraucht: 122.5 ccm Jodlösung (1 ccm der Lösung enthielt 0.005348g Jod).

Umgerechnet:

38.19 % Sn
27.84 - Sb

welche Zusammensetzung der Formel $Sn_3Sb_2S_8 + 2H_2O$ am nächsten kommt.

Sn_3 =	356.4	40.09 %
Sb_2 =	240.6	27.07 -
S_8 =	255.84	— -
$2H_2O$ =	36	— -
	888.84	

Die Ungenauigkeit der Uebereinstimmung von gefundenen und berechneten Zahlen findet hier neben der Schwierigkeit der Reindarstellung sicherlich ihren Grund auch in den analytischen Schwierigkeiten.

Zinksulfantimoniat.

Eine von den bisher erwähnten Sulfantimoniaten ganz abweichende Zusammensetzung zeigt das Zinksulfantimoniat.

Während den ersteren die Formel $3RS.Sb_2S_5 + xH_2O$ zukommt, liess sich letzteres nicht anders als folgendermassen formulieren: $7ZnS.3Sb_2S_5 + 8H_2O$.

Zur Herstellung kamen die Lösungen enthaltend 5.8 g Zinkvitriol und 10 g Schlippesches Salz zur Anwendung. Der gelbe Niederschlag wurde mittels Pukallscher Thonzelle abgesaugt, und da alsbald fast vollständige Verstopfung der Filterporen eintrat, auf unglasiertem Porzellan ausgewaschen, in der Weise, dass die Flüssigkeit samt dem darin suspendierten Niederschlage auf das Porzellan gebracht, solange stehen gelassen wurde, bis sie vollständig aufgesaugt war; der Niederschlag wurde dann mit einem Spatel vom Porzellan entfernt, in einem kleinen Becherglase mit etwas Wasser angerührt, dieser Brei auf neues Porzellan gebracht, trocknen lassen und dieses so oft wiederholt, bis das Waschwasser mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure nicht mehr reagierte. Das eine halbe Stunde lang bei 90^0 getrocknete Präparat nahm eine rote Farbe an, zeigte glänzenden bläulich fluoreszierenden Bruch und erwies sich als in Wasser zum geringen Teil mit schwach gelblicher Farbe löslich.

Die Trennung der Metalle wurde durch Auflösen in Königswasser und Fällung des Antimons mit Schwefelwasserstoff bewirkt, und das Zink als Sulfat elektrolytisch aus einer Lösung niedergeschlagen, die mit 20 ccm einer 25 prozentigen Natriumacetatlösung und einigen Tropfen Essigsäure versetzt war und deren Gesamtvolum etwa 150 ccm betrug.

Resultate:

I.	21.15% Zn	35.63% Sb
II.	21.97 - -	35.10 - -
III.	—	35.83 - -

Die Vermutung, dass es sich hier um ein Doppelsalz $ZnNaSbS_4 + xH_2O$ handele — die gefundenen Zahlen kommen einer solchen Formel nahe — erwies sich als falsch, vielmehr kommt dem Salz die obenerwähnte Formel zu: $7ZnS.3Sb_2S_5 + 8H_2O$.

Zn_7	= 454.16	22.44%
Sb_6	= 721.74	35.66 -
S_{22}	= 704.56	—
$8H_2O$	= 144.	—
	2024.46	

Um mich zu überzeugen, dass es sich hier nicht etwa um ein Gemenge von wechselnder Zusammensetzung handelt, stellte ich noch ein zweites Präparat in etwas anderen Konzentrationen — 19.1 g Natriumsulfantimoniat und 11.6 g Zinkvitriol — her, und liess es, solange bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr zeigte, mit der Pukallschen Thonzelle absaugen. Um die vollständige Verstopfung des Thonfilters zu verhindern, wurde von Zeit zu Zeit der an der Thonzelle haftende Niederschlag mit einem Spatel entfernt. Das Absaugen nahm 54 Stunden in Anspruch, wurde trotz der langen Zeitdauer auf diese Weise bewerkstelligt, weil bei dem Auswaschen auf unglasiertem Porzellan ein reines Präparat schwerer zu gewinnen sein mochte. Das Trocknen des Präparates geschah

auf Porzellan und über Schwefelsäure, nicht wie bei dem ersten Präparat bei 90° im Luftbade.

Der Gang der Analyse war derselbe wie oben angegeben.

Resultate:

I.	21.62 % Zn	35.61 % Sb.
II.	—	36.00 - -

Mithin ist dieses Präparat trotz einiger Veränderungen in der Darstellungsweise in seiner Zusammensetzung identisch mit dem ersten.

Endlich wurden noch Versuche gemacht, die Sulfantimoniate des Wismut, Chrom, Molybdän und Lithium darzustellen.

Bei dem Wismut scheiterte dieses an der Unmöglichkeit eine neutrale wässerige Lösung eines Wismutsalzes herzustellen.

Chromalaun (mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt) bewirkte in einer Lösung von Schlippeschem Salz eine Ausscheidung von Chromhydroxyd und Schwefelantimon, wobei deutlich der Geruch von Schwefelwasserstoff auftrat.

Ammoniummolybdat bewirkt eine langsame Ausscheidung von Schwefelantimon.

Lithiumsulfantimoniat.

Der Versuch, das Lithiumsalz anolog dem Schlippeschen Salz mit Lithiumkarbonat, Schwefel und Kalk herzustellen, gelang nicht; der resultierende weisse Körper erwies sich als Lithiumkarbonat. Doch sind die Versuche hierüber als noch nicht abgeschlossen zu betrachten.

Hierauf wurde durch Reduktion von Lithumsulfat mit Kohle Schwefellithium Li_2S dargestellt, eine Lösung desselben mit frisch gefälltem Schwefelantimon versetzt gekocht, filtriert und eingedampft. Auf diese Weise wurde das Lithiumsulfantimoniat in Lösung hergestellt. Der Versuch, Krystalle zu bekommen, gelang indes nicht, da beim Verdunsten in der Krystallisationsschale sich Schwefelantimon ausschied, das beim Erwärmen teilweise wieder in Lösung ging. —

Die Arbeit ist im Laufe des Sommersemesters 1894 und des Wintersemesters 1894/95 im anorganischen Laboratorium der Königlichen technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt worden.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Rüdorff, meinen besten Dank für die freundliche Teilnahme auszusprechen, welche derselbe mir während der Zeit meiner Arbeiten in seinem Laboratorium bewiesen hat.

Gleichzeitig versichere ich meines herzlichsten Dankes Herrn Prof. Dr. von Knorre für alle Liebenswürdigkeit, die er mir bei der Anfertigung vorstehender Arbeit unausgesetzt hat zu Teil werden lassen.

Lebenslauf.

Verfasser dieser Arbeit, Max Seesemann, evangel. Konfession, wurde am 30. Juni 1872 als Sohn des evangel.-luth. Predigers Gustav Seesemann zu Mitau in Curland geboren. Im Herbst 1879 trat er in die Vorschule des Gymnasiums daselbst ein und verliess dasselbe nach bestandener Maturitätsprüfung im Dezember 1890. Er widmete sich dem Studium der Chemie. Vom Januar 1891 bis Ostern 1892 besuchte er die Universität Dorpat, hierauf $1^1/_2$ Jahre die Königliche technische Hochschule und von Michaelis 1893 bis Ostern 1895 die Universität zu Berlin. Seit dem ersten April 1895 ist der Verfasser als Assistent am anorganischen Laboratorium der Königlichen technischen Hochschule zu Berlin angestellt.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren:

In Dorpat: Lemberg, v. Oettingen, C. Schmidt †, Schur, Tammann.

In Berlin: Bistrzycki, Freund, Friedheim, Hertzer, Hirschwald, Hörmann, v. Knorre, Liebermann, C. Müller, Paalzow, Pringsheim, Reissert, Riedler, Rüdorff, Witt.

Allen meinen hochverehrten Lehrern an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank!